

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 75 05638**

(54) Procédé de traitement superficiel d'un acier allié résistant à la corrosion.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). C 25 D 9/10.

(22) Date de dépôt ..... 24 février 1975, à 15 h 8 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée au Japon le 22 février 1974,  
n. 20.589/1974 au nom de Nihon Parkerizing Co., Ltd.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. - «Listes» n. 38 du 19-9-1975.

(71) Déposant : Société dite : SOCIETE CONTINENTALE PARKER, résidant en France.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Lavoix, 2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.

La présente invention est relative à un procédé de traitement superficiel d'un acier allié anticorrosif

L'invention a pour but de fournir une lubrification appropriée pour l'usinage à froid de fils, tuyaux, boulons, écrous, etc.. en  
5 acier allié résistant à la corrosion.

Dans le passe, on usinait à froid l'acier allié anticorrosion en revêtant sa surface d'un lubrifiant à base de caoutchouc chloré ou en déposant ou formant une pellicule d'oxalate sur la surface qu'on revêtait ensuite d'un lubrifiant constitué par du stéarate de sodium,  
10 un savon de stéarate, de la paraffine chlorée, etc.. Lorsqu'on applique une résine synthétique, de type caoutchouc chloré, directement sur un acier allié anticorrosion, les solvants de bas point d'ébullition risquent de prendre feu et de favoriser la pollution du milieu ambiant. La pellicule de lubrifiant résiduelle, restant après l'usi-  
15 nage, est également difficile à éliminer.

Les pellicules de cuivre déposées par électrolyse ont un pouvoir lubrifiant relativement élevé, mais sont onéreuses. Les revêtements à base d'oxalate étaient les plus souvent utilisés comme sous-couche pelliculaire lubrifiante. Toutefois, comme ils sont altérés en for-  
20 mant de l'oxalate ferrique, par l'action de l'humidité et de l'oxygène atmosphériques, ils peuvent poser des problèmes du fait que la pellicule se détache du métal de base et ne peut être soumise à un usinage à froid sous une force élevée d'étirage, d'usinage de masselottes, etc.. Les pellicules à base de phosphate ont une résistance  
25 aux intempéries et une résistance thermique supérieures à celles des pellicules à base d'oxalate, et présentent également une résistance pelliculaire élevée de sorte qu'elles confèrent d'excellentes propriétés lorsqu'on les utilise comme sous-couche pelliculaire lubrifiante aux fins d'usinage à l'état plastique. C'est ainsi qu'on les utilise  
30 beaucoup pour l'usinage à froid, par exemple l'étirage d'acier à haute teneur en carbone et de tubes sans soudure. Du fait de ses propriétés anticorrosions, l'acier inoxydable est relativement stable à l'acide phosphorique, l'acide sulfurique et autres acides minéraux, à l'exception de l'acide fluorhydrique, de sorte qu'il ne se produit  
35 pas de dissolution du métal de base lors de la formation de la pellicule à base de phosphate; dans le cas où il y a dissolution, du fait de la dissolution d'ions conduisant à un état passif, comme Cr, etc. dans la solution de phosphatation, la formation de la pellicule ne se

fait pas bien de sorte que la pellicule obtenue est difficilement utilisable en pratique.

Par suite des études poussées effectuées pour remédier à ces inconvénients et pour obtenir des pellicules à base de phosphate sur  
5 de l'acier allié anticorrosion, la Demanderesse a découvert qu'on peut traiter superficiellement un acier allié anticorrosion en soumettant l'acier allié anticorrosion à une électrolyse cathodique dans une solution acide de phosphatation contenant un agent chélatant, puis en formant une pellicule à base de phosphate, suivant l'invention, dans la même  
10 solution de phosphatation.

Comme exemples d'aciers alliés anticorrosions utilisables suivant l'invention on citera les aciers de types SUS-24, SUS-27, SUS-32, SUS-51, SUS-62, Hastelloy, Inconel, etc.. On peut, comme solution acide de phosphatation, utiliser toute solution connue contenant un  
15 ou plusieurs types d'ions métalliques tels que Zn, Ca, Mn, Fe, etc.. Par exemple, on peut utiliser des solutions de dihydrogène phosphate de zinc, de dihydrogène phosphate de calcium, de dihydrogène phosphate de manganèse. La concentration en ions métalliques est comprise entre 1 et 50 et, de préférence, entre 5 et 20 g/litre et la concentration en acide phosphorique est comprise entre 3 et 140, de préférence, entre 15 et 60 g/litre (calculée en  $PO_4$ ). On peut obtenir un  
20 dépôt de zinc à une densité de courant relativement basse, en ajoutant un agent chélatant à une telle solution acide de phosphatation. On a découvert que l'addition d'un agent chélatant à une solution de phosphatation  
25 a pour effet net d'améliorer le dépôt de zinc et de stabiliser la composition de la solution au cours de l'opération d'électrolyse.

Ces agents chélatant sont par exemple, des acides carboxyliques tels que l'acide malonique, l'acide maléique, etc., des acides oxycarboxyliques tels que l'acide citrique, l'acide tartrique, etc., des  
30 sels d'amines tels que l'éthylènediaminetétracétate disodique, etc., des aminoacides tels que l'acide aspartique, la glycine, etc., des acides organiques tels que l'acide tannique, l'acide gallique, etc., ainsi que des phosphates condensés tels que des tétraphosphates, des polyphosphates, etc.. L'agent chélatant peut être contenu en une concentration  
35 de 0,1 à 40 et, de préférence, de 1 à 20 g/litre dans la solution de phosphatation. S'il est présent en une concentration inférieure à 0,1 g/litre, on n'obtient pas d'effet d'activation ni de stabilisation. On ne retire aucun avantage à l'utiliser en une concen-

tration supérieure à 40 g/litre qui est désavantageuse, d'un point de vue économique. Le rapport molaire approprié d'ions phosphate à ions métalliques (par exemple Zn, Ca, Mg, Ni, Cu, etc..) est de 1/2. Le rapport molaire d'ions métalliques à agent chélatant dépend du pouvoir chélatant de l'agent utilisé. Lorsque le rapport d'ions métalliques à agent chélatant est d'environ 10/1, on peut obtenir une bonne pellicule.

En outre, la solution acide de phosphatation peut être additionnée d'acide nitrique, de nitrite de sodium, de nitrate de sodium, d'un peroxyde tel que le peroxyde d'hydrogène, de persulfate d'ammonium, de dépolarisants organiques et minéraux tels que le nitrobenzène ou le méthanesulfonate de sodium, etc., d'acides tels que l'acide fluorhydrique, l'acide borique, l'acide chlorhydrique, etc.. et/ou d'un agent tensio-actif.

Le pH utilisable pour la mise en oeuvre de l'invention est un pH acide. Le pH optimum dépend du type de la solution acide de phosphatation et est ajusté à une valeur de 1,0 à 5,0 et, de préférence, de 1,5 à 3,5. Si nécessaire, on peut ajouter une base telle que de la soude ou de la potasse caustique, de l'ammoniaque, etc..

La température opératoire de la solution de phosphatation est comprise entre 30 et 80°C, de préférence entre 40 et 60°C. L'opération d'électrolyse consiste à soumettre le métal à une électrolyse cathodique dans ladite solution acide de phosphatation dans laquelle on fait passer un courant continu, la cathode étant constituée par le métal à traiter et l'anode étant une plaque de zinc, de carbone, de platine, de fer, etc.. suivant les besoins.

Il faut régler les conditions opératoires de distance entre les électrodes, de densité de courant et de temps d'électrolyse, dans une certaine mesure, suivant les propriétés souhaitées pour la pellicule obtenue, suivant le dégagement de gaz à partir des électrodes ou suivant des facteurs d'ordre économique. Suivant l'invention, la distance entre les électrodes est généralement de 5 à 30 cm, la densité de courant est de 0,2 à 30 A/dm<sup>2</sup> et de préférence de 0,5 à 5 A/dm<sup>2</sup> et la durée de l'électrolyse dépend de la densité de courant, mais est généralement comprise entre 10 secondes et 30 minutes, et est de 60 secondes, environ, pour l'obtention d'une pellicule optimale.

Si la densité de courant est inférieure à 0,2 A/dm<sup>2</sup>, l'opération dure trop longtemps pour être économique. Si elle est supérieure à

30 A/dm<sup>2</sup>, il y aura un fort dégagement d'hydrogène gazeux, formant une pellicule poreuse.

La solution de phosphatation suivant l'invention est une solution aqueuse contenant les ingrédients précités. On plonge l'acier  
5 allié anticorrosion dans la solution acide de phosphatation contenant un agent chélatant, l'acier étant ainsi soumis à une électrolyse cathodique dans les conditions précitées permettant d'obtenir une pellicule de 1 à 5 g/m<sup>2</sup>. Si la pellicule représente moins de 1 g/m<sup>2</sup>, elle ne convient pas au stade de phosphatation suivant pour former une pellicule  
10 lubrifiante et fait qu'il est impossible de satisfaire aux normes requises pour une pellicule de revêtement de base. Lorsque la pellicule représente plus de 5 g/m<sup>2</sup>, on n'obtient pas d'amélioration des propriétés requises de la part d'une pellicule de revêtement de base, et cela ne présente donc pas d'intérêt d'un point de vue économique.

15 Une fois l'électrolyse menée à bonne fin, on interrompt le passage du courant continu et la pellicule de phosphate se forme naturellement, en laissant le métal reposer dans la même solution de phosphatation.

Pour obtenir la pellicule à base de phosphate, la température  
20 dépend du type de phosphate et d'agent chélatant utilisés et de leur concentration, mais, d'une façon générale, est de 40 à 60°C. Le temps de traitement est de 3 secondes à 10 minutes et, de préférence, de 10 secondes à 3 minutes. Immédiatement après la fin de l'opération de phosphatation, on retire l'échantillon de la solution et on le sèche  
25 à une température de 80 à 200°C dans un four de séchage à infrarouges ou dans un four à tirage forcé, avec ou sans rinçage préalable.

L'électrolyse cathodique précitée forme, sur l'acier allié anticorrosion, une pellicule cristalline d'épaisseur uniforme et représentant de 1 à 20 g/m<sup>2</sup> et, de préférence, de 2 à 10 g/m<sup>2</sup>.

30 Lorsqu'on usine à froid l'acier ainsi traité, on le revêt ensuite d'un savon d'acide gras approprié, par exemple de stéarate de sodium, d'un savon métallique insoluble dans l'eau tel que le stéarate de calcium, le stéarate de baryum, etc.. ou d'une huile minérale ou d'un lubrifiant synthétique tel qu'une paraffine chlorée qu'on appli-  
35 que sur la pellicule de phosphate de l'acier allié anticorrosion, en appliquant le lubrifiant par immersion ou pulvérisation, puis on sèche. Le matériau ayant subi ce post-traitement peut ensuite être soumis à divers traitements d'usinage à froid.

La mise en oeuvre de l'invention permet d'effectuer l'usinage de façon sûre et continue, dans de bonnes conditions de lubrification qui réduisent au minimum la possibilité de l'élimination de la pellicule et son adhérence sur les filières, etc., même lorsqu'il s'agit de déformation avec forte réduction d'aire.

L'exemple non limitatif suivant est donné à titre d'illustration de l'invention.

#### EXEMPLE

On électrolyse un fil d'acier inoxydable SUS-27 dégraissé et décapé, ayant un diamètre de 3 mm, en faisant passer un courant continu dans une solution ayant la composition suivante, dans les conditions indiquées ci-après:

	Zinc	10,75 g/litre
	Acide phosphorique	29 g/litre
15	Acide nitrique	7,5 g/litre
	Nickel	0,03 g/litre
	Acide citrique	3 g/litre
	Eau	le restant

On amène la solution à un pH de 3,2 en ajoutant de l'hydroxyde de sodium. Après l'électrolyse, on additionne la solution de nitrite de sodium à une concentration de 0,01 g/litre.

#### Conditions d'électrolyse:

	Anode	Plaque de zinc
	Distance entre les électrodes	15 cm
25	Densité de courant	1 A/dm <sup>2</sup>
	Temps	3 minutes
	Température	50°C

Le dépôt de Zn obtenu sur la surface de l'acier inoxydable par cette opération d'électrolyse a une épaisseur de  $5 \pm 0,5$  microns. Après l'électrolyse, on obtient une pellicule de phosphate homogène, adhé-  
rant solidement, ayant une épaisseur de  $2 \pm 0,2$  microns, en laissant le fil dans la même solution de phosphatation additionnée de nitrite de sodium. Le fil d'acier inoxydable revêtu de la pellicule de phosphate est ensuite plongé dans une solution aqueuse lubrifiante contenant 70 g/litre de stéarate de sodium, à 80°C, pendant 30 secondes; après l'avoir retiré de la solution, on le sèche à 120°C pendant 5 minutes, obtenant ainsi une pellicule lubrifiante constituée par un revêtement uniforme de savon d'environ 5 g/m<sup>2</sup> sur le fil d'acier ino-

xydable traité. Lorsqu'on étire trois fois le fil revêtu, à raison de 50 m/minute (la première réduction étant de 27,4%, la deuxième réduction étant de 20,0% et la troisième réduction étant de 20,0%), on ne remarque ni adhérence à la filière, ni élimination de la pellicule, etc., le fil d'acier inoxydable étiré présente une bonne surface lisse et conserve sa pellicule lubrifiante. Lorsqu'on traite le fil d'acier inoxydable dégraissé, décapé et rincé, par une solution d'oxalation du commerce à une température de 80°C pendant 10 minutes et qu'on applique ensuite une solution de stéarate de sodium dans les mêmes conditions qu'à l'exemple précédent, on observe quelques défauts, par exemple d'adhérence à la filière et de défaut d'adhérence de la pellicule lubrifiante, qui ne permettent pas d'effectuer en continu, de façon stable, des opérations d'usinage à froid et autres.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement superficiel d'acier allié anticorrosion, caractérisé en ce qu'on soumet ledit acier à une électrolyse cathodique dans une solution acide de phosphatation additionnée d'un agent de chélation.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent chélatant est présent à une concentration de 0,1 à 40 g/l dans la solution de phosphatation.

3 - Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que la solution de phosphatation a un pH de 1,0 à 5,0.

4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on opère à une température de 30 à 80°C.